

**Process for reducing bubble formation during homogenizing, conditioning or molding of glass melts comprises increasing the oxygen absorption by redox reactions and decreasing the water content of the melt**

**Patent number:** DE10138108  
**Publication date:** 2003-02-27  
**Inventor:** KIEFER WERNER (DE); ROEMER HILDEGARD (DE);  
KOLBERG UWE (DE); KUNERT CHRISTIAN (DE);  
PENKERT ALEXANDER (DE)  
**Applicant:** SCHOTT GLAS (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C03B5/16; C03B5/225; C03C1/00; C03B5/44  
- **European:** C03B5/02B; C03B5/193; C03B5/225; C03C1/00C  
**Application number:** DE20011038108 20010803  
**Priority number(s):** DE20011038108 20010803

**Report a data error here**

**Abstract of DE10138108**

Bubble formation during homogenizing, conditioning or molding of glass melts is reduced by increasing oxygen absorption by redox reactions and decreasing water content of melt so that oxygen absorption during homogenizing, conditioning or molding is higher than oxygen amount which can form during splitting on platinum of water remaining in melt and by hydrogen diffusion into atmosphere. An Independent claim is also included for a device for homogenizing, conditioning or molding glass melts.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 38 108 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 03 B 5/16**  
C 03 B 5/225  
C 03 C 1/00  
C 03 B 5/44

②① Aktenzeichen: 101 38 108.5  
②② Anmeldetag: 3. 8. 2001  
④③ Offenlegungstag: 27. 2. 2003

DE 101 38 108 A 1

⑦① Anmelder:  
Schott Glas, 55122 Mainz, DE  
  
⑦④ Vertreter:  
Dr. Weitzel & Partner, 89522 Heidenheim

⑦② Erfinder:  
Kiefer, Werner, Dr., 55126 Mainz, DE; Römer,  
Hildegard, Dr., 61184 Karben, DE; Kolberg, Uwe,  
Dr., 55252 Mainz-Kastel, DE; Kunert, Christian,  
55118 Mainz, DE; Penkert, Alexander, 65197  
Wiesbaden, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
DE 199 39 773 A1  
DE 199 39 771 A1  
DE 100 02 020 A1  
US 57 85 726 A  
PAJ-Abstr. zu JP 55-116633 A;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zum Herstellen von Gläsern

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung der Blasenbildung beim Homogenisieren, Konditionieren oder Formgeben von Glasschmelzen mit Geräten aus Platinmetallen oder deren Legierung an der Grenzschicht zwischen Platinmetall und Glasschmelze.  
Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffabsorption durch Redox-Reaktionen soweit erhöht und der Wassergehalt in der Glasschmelze soweit erniedrigt wird, daß die Sauerstoffabsorption während der Homogenisierung, Konditionierung oder Formgebung höher ist, als die Sauerstoffmenge, die sich beim Aufspalten am Platinmetall aus dem in der Glasschmelze verbliebenen Wasser und durch Wasserstoffdiffusion in die Atmosphäre bilden kann.

DE 101 38 108 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Gläsern, wobei zum Homogenisieren, Konditionieren oder Formgeben Geräte aus Edelmetallen wie zum Beispiel Platin, Palladium, Rhodium, Iridium oder deren Legierungen verwendet werden. Auf DE 199 39 771 A1 wird verwiesen.

[0002] Nach dem Läuterprozeß und der Resorption der in der Schmelze noch vorhandenen Blasen kann es bei den folgenden Verfahrensschritten wie Homogenisieren, Konditionieren oder bei der Formgebung zur Neubildung von Blasen kommen, wenn für diese Verfahrensschritte Geräte aus Platinmetall zum Einsatz kommen. Diese Blasen entstehen an der Grenzschicht zwischen der Glasschmelze und dem Platinmetall.

[0003] Die Blasenbildung ist darauf zurückzuführen, daß sich Wasser an den Platinmetallen aufspaltet und der Wasserstoff des Wassers durch das Platin in die Atmosphäre diffundieren kann. Ist der Wasserdampfpartialdruck in der Glasschmelze höher als in der Atmosphäre, dann diffundiert der Wasserstoff aus der Glasschmelze durch das Edelmetall in die Atmosphäre, wo er mit dem dort vorhandenen Luft-sauerstoff wieder Wasser bildet. Der in der Glasschmelze zurückbleibende Sauerstoff des Wassers bildet O<sub>2</sub>-Gasblasen, die sich vom Platin ablösen und als Sekundärblasen in Erscheinung treten. In diese sekundären Sauerstoffblasen können andere in der Glasschmelze vorhandene Gase eindiffundieren, deren Partialdruck unter eins liegt und die von sich aus keine Blasen bilden würden.

[0004] Der Bildung von Blasen in der Zwischenschicht zwischen der Glasschmelze und dem Platinmetallgefäß kann, entsprechend der US-Patentschrift 5 785 726, durch die Erzeugung eines Wasserstoffpartialdruckes in der Atmosphäre um das Platinmetallgefäß entgegen gewirkt werden. Der Wasserstoffpartialdruck muß ausreichend hoch sein, um die Bildung von Blasen in der Zwischenschicht zu verhindern. Der Wasserstoffpartialdruck kann beispielsweise über den Wasserdampfpartialdruck gemessen werden und durch Einstellen eines speziellen Wasserdampfdruckes in der Atmosphäre geregelt werden.

[0005] Um den Wasserstoffpartialdruck beziehungsweise den Wasserdampfpartialdruck in der Atmosphäre um die Platingeräte einstellen zu können, müssen diese Platingeräte, die zur Homogenisierung, Konditionierung oder Formgebung benötigt werden, mit einer Umhüllung versehen werden. Die Kosten für diese Umhüllungen können erheblich sein, da sie fast den gleichen Temperaturen ausgesetzt sind wie die der Schmelzaggregate.

[0006] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung anzugeben, die es erlauben, Gläser in Platinmetallgefäßen zu homogenisieren, konditionieren oder einer Formgebung zu unterziehen, ohne daß an der Zwischenschicht zwischen Glasschmelze und Platinmetall Blasen entstehen und ohne das zur Einstellung einer bestimmten Wasserdampf-atmosphäre in der Umgebung der Platingeräte diese mit einer Umhüllung versehen werden müssen.

[0007] Die Erfinder haben erkannt, daß zur Vermeidung von Blasen an der Grenzschicht zwischen Glasschmelze und Platinoberfläche auf die Erzeugung einer spezifischen Wasserdampf-atmosphäre in der Umgebung der Platingeräte verzichtet werden kann, wenn es gelingt, zum einen den Wassergehalt der Schmelze möglichst weit herabzusetzen und gleichzeitig eine möglichst hohe Sauerstoffabsorption in der Glasschmelze im Temperaturbereich, in dem die Homogenisierung, Konditionierung und Formgebung stattfindet, zu erzeugen.

[0008] Der Wassergehalt in der Glasschmelze muß so weit abgesenkt werden, daß der sich dann noch bildende Sauerstoff in der Zwischenschicht zwischen dem Edelmetall der Gefäßwand und der Glasschmelze von dem in der Glasschmelze befindlichen Redox-Läutermittel absorbiert wird.

[0009] Die in der Glasschmelze tolerable Wassermenge kann dabei um so höher sein, je höher die Sauerstoffabsorption der Glasschmelze ist.

[0010] Zur Erhöhung der Sauerstoffabsorption werden erfindungsgemäß Hochtemperatur-Redox-Läutermittel eingesetzt, deren Maximum der Sauerstoffabgabe bei oder vorzugsweise oberhalb der für die Blasenbildung am Platin kritischen Temperatur liegt. Diese kritische Temperatur liegt aus Stabilitätsgründen bei reinen Platinbauteilen unterhalb von 1550°C und bei Platin-Legierungen unterhalb von 1700°C. Die Sauerstoffabsorptionswirkung dieser Hochtemperatur-Redox-Läutermittel ist um so größer, je weiter die Läutertemperatur über der Blasenbildungstemperatur am Platin liegt. Ein Maximum an Sauerstoffabsorption bei der Blasenbildungstemperatur am Platin wird dann erzielt, wenn das Redoxgleichgewicht des Hochtemperatur-Redox-Läutermittels bei der Läutertemperatur weitgehend auf der reduzierten Seite und bei der Blasenbildungstemperatur auf der oxidierten Seite liegt. Dies läßt sich nur erreichen, wenn die Läutertemperatur deutlich über der kritischen Blasenbildungstemperatur liegt.

[0011] Als Redox-Läutermittel werden beim Glasschmelzen üblicherweise Antimon- oder Arsen-Oxid eingesetzt. Beide Redox-Läutermittel haben jedoch den Nachteil, daß sie toxisch sind und daher aus Gründen des Umweltschutzes nicht verwendet werden sollten.

[0012] Die maximale Sauerstoffabgabe liegt beim Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei etwa 1200°C und die maximale Sauerstoffabsorption somit deutlich unterhalb 1200°C. Das Redox-Läutermittel Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist somit zur Vermeidung von Blasen am Platin ungeeignet.

[0013] Beim As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liegt das Maximum der Sauerstoffabgabe zwischen 1450 und 1550°C. Bei hochschmelzenden Gläsern findet die Läuterung mit As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zwischen 1550 und 1650°C statt. Das während der Läuterung zum Teil reduzierte Arsen-Oxid besitzt unterhalb 1500°C eine erhöhte Sauerstoffabsorption und trägt dadurch zu einer Verringerung der Blasenbildung am Platin bei. Wenn der Wassergehalt in der Glasschmelze durch zusätzliche Maßnahmen jedoch nicht extrem erniedrigt wird, kann eine Blasenbildung am Platin durch die Sauerstoffabsorption des As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nicht vollständig vermieden werden.

[0014] Als Hochtemperatur-Redox-Läutermittel, deren Maximum der Sauerstoffabgabe bei oder vorzugsweise oberhalb der für die Blasenbildung am Platin kritischen Temperatur liegt, können beispielsweise folgende Redox-Verbindungen eingesetzt werden: CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PrO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TbO<sub>2</sub>, und/oder Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das Maximum der Sauerstoffabgabe von CeO<sub>2</sub> liegt oberhalb 1500°C, von den übrigen Verbindungen sogar oberhalb 1650°C.

[0015] Um eine möglichst hohe Sauerstoffabsorption im Temperaturbereich der Blasenbildung am Platin mit diesen Verbindungen zu erhalten, muß die Glasschmelze beim Einschmelzen und/oder Läutern auf Temperaturen oberhalb von 1650°C, vorzugsweise auf Temperaturen zwischen 1650°C und 2000°C erhitzt werden.

[0016] Mit Tiegeln aus Platin beziehungsweise Platinlegierungen lassen sich jedoch nur Schmelztemperaturen von maximal 1500 bis 1700°C und mit Tiegeln aus Feuerfestmaterialien von maximal 1650°C im Dauerbetrieb erreichen.

[0017] Eine bevorzugte Variante der Erfindung ist es daher, das Einschmelzen und/oder Läutern der Glasschmelze



in einem Skull-Tiegel durchzuführen. Vorzugsweise wird die Glasschmelze in dem Skull-Tiegel mit Hilfe von Hochfrequenz beheizt. Mit Hilfe dieser Vorrichtung ist es möglich, Temperaturen von über 2500°C zu erreichen. Mit steigender Temperatur nimmt jedoch die Gefahr der Verdampfung von Glasbestandteilen und der Energieverlust durch Wäremeabfuhr zu. Vorzugsweise wird daher die Glasschmelze beim Einschmelzen und/oder Läutern nur auf Temperaturen zwischen 1650 und 2000°C aufgeheizt. Falls nach dem Einschmelzen noch eine Läuterung nötig ist, sollte die Läutertemperatur über der Einschmelztemperatur liegen. Die Glasschmelzen mit den Hochtemperatur-Läutermitteln, die bei über 1650°C eingeschmolzen und/oder geläutert werden, besitzen im Temperaturbereich unterhalb 1550°C, bei dem die Homogenisierung, Konditionierung oder Formgebung stattfindet, eine sehr hohe Sauerstoffabsorption und zusätzlich einen deutlich verringerten Wassergehalt, so daß die Blasenbildung am Platin weitgehend oder vollständig unterbunden wird.

[0018] Die in der Glasschmelze benötigte Sauerstoffabsorption ist abhängig von der in der Glasschmelze noch vorhandenen Wasserkonzentration. Durch eine Reihe von Maßnahmen läßt sich die Wasserkonzentration vor und während dem Einschmelzen oder Läutern verringern.

[0019] Eine Erniedrigung des Wassergehaltes kann bereits erreicht werden, wenn möglichst wasserarme Rohstoffe zum Einsatz kommen. Dadurch wird verhindert, daß größere Mengen an Wasser in die Glasschmelze eingetragen werden. Darüber hinaus kann das Gemenge vor dem Einsatz einem Trocknungsvorgang unterzogen werden.

[0020] Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn die Glasschmelze keiner Öl- oder Gasfeuerung ausgesetzt wird, da bei deren Verbrennung neben CO<sub>2</sub> auch H<sub>2</sub>O erzeugt wird, das in die Glasschmelze über die Oberfläche eindiffundiert. Eine Beheizung der Glasschmelze über Elektroden oder eine induktiv beheizte Glasschmelze in einem Platintiegel weisen einen deutlich geringeren Wassergehalt der Glasschmelze auf.

[0021] Das trotz der genannten Maßnahmen in die Glasschmelze gelangte Wasser kann durch spezielle Maßnahmen nachträglich wieder aus der Glasschmelze entfernt werden. Der Wassergehalt einer Glasschmelze kann durch Zugabe von Chloriden verringert werden. Das Wasser der Glasschmelze bildet mit dem Chlor des Chlorids HCl, das entweicht. Die Löslichkeit der Chloride in der Glasschmelze und damit auch die Erniedrigung des Wassergehaltes der Glasschmelze ist jedoch beschränkt.

[0022] Es hat sich gezeigt, daß durch die Kombination aus Vermeidung von Wassereintrag in die Schmelze, Wasseraus-  
trag durch Chloride, Hochtemperatur-Redox-Läutermittel und Hochtemperaturschmelze die Blasenbildung am Platin stark vermindert oder vollständig unterdrückt werden kann. Können die Gläser keiner Hochtemperatur-Schmelze unterzogen werden oder reichen die genannten Maßnahmen - Reduktion des Wassergehaltes - in der Schmelze nicht aus, um die Blasenbildung am Platin weit genug zu reduzieren, dann kann der Wassergehalt von Gläsern durch Einleiten von Gasen wie zum Beispiel Sauerstoff, Luft, Stickstoff oder Argon weiter reduziert werden.

[0023] Versuche haben jedoch gezeigt, daß die Dauer der Wasserextraktion mit O<sub>2</sub>-Gas sehr rasch ansteigt, je niedriger der Wassergehalt der Glasschmelze wird. Mit diesem Verfahren ist in den meisten Fällen wegen der extrem langen Extraktionszeiten eine sehr niedrige Wasserkonzentration der Glasschmelze nur in einem diskontinuierlichen Prozeß zu erreichen. Beim Entwässern der Glasschmelze mit O<sub>2</sub>-Gas oder Inertgasen baut sich in den Gasblasen durch das Eindiffundieren von H<sub>2</sub>O aus der Glasschmelze ein H<sub>2</sub>O-Partialdruck auf, der dem weiteren Eindiffundieren von H<sub>2</sub>O

aus der Glasschmelze entgegenwirkt. Dieser Effekt macht sich um so stärker bemerkbar, je geringer der Wasserpartialdruck der Schmelze wird. Es wurde erkannt, daß die in der Schmelztechnik bekannten Verfahren zur Erniedrigung des Wassergehaltes der Schmelze, wie wasserarmes Gemenge, Zugabe von Chloriden oder auch die Einleitung von inerten Gasen wie N<sub>2</sub> oder Argon, oder von O<sub>2</sub> in den meisten Fällen alleine nicht ausreichen, um eine Blasenbildung am Platin oder an Platinlegierungen zu vermeiden.

[0024] Es hat sich gezeigt, daß durch das Einleiten von Cl<sub>2</sub>-Gas in die heiße Glasschmelze der Wassergehalt in der Glasschmelze so weit herabgesetzt werden kann, daß eine Blasenbildung in der Zwischenschicht zwischen Platinmetall und Glasschmelze vermieden wird.

[0025] Beim Entwässern der Glasschmelze mit Cl<sub>2</sub>-Gas findet in den Cl<sub>2</sub>-Gasblasen mit dem eindiffundierten Wasser aus der Glasschmelze eine chemische Reaktion statt. Aus Cl<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bildet sich HCl und O<sub>2</sub>. Je höher die Temperatur der Gase ist, je weiter verschiebt sich das Gleichgewicht auf die Seite von HCl. Dadurch bleibt der H<sub>2</sub>O-Partialdruck in den Cl<sub>2</sub>-Gasblasen stets niedrig beziehungsweise das H<sub>2</sub>O-Partialdruckgefälle zwischen Glasschmelze und Cl<sub>2</sub>-Gasblasen hoch.

[0026] Obwohl durch die Einleitung von Cl<sub>2</sub>-Gas die Austreibung des Wassers aus der Schmelze deutlich beschleunigt wird, ist es bisher jedoch noch nicht gelungen, Cl<sub>2</sub>-Gas in großtechnische Wannen einzuführen.

[0027] Das Einleiten von Gasen in Glasschmelzwannen ist generell bekannt. So wird in einigen großtechnischen Wannen, wie zum Beispiel bei Fernsehglas-Wannen, zur Beeinflussung der Glasströmung und zur Verhinderung des Durchströmens von Gemenge an der Glasoberfläche von der Einschmelzwanne in die Läuterwanne eine Reihe von Bubbling-Düsen zum Einleiten von Gasen in den Boden eingebaut. Bei den Gasen handelt es sich meist um O<sub>2</sub>-Gas. Der Einbau der Düsen ist in diesen Fällen unkritisch, da weder die Gläser noch die verwendeten Gase aggressiv sind. Die zur Beeinflussung der Strömung eingesetzten Düsen und verwendeten Gase sind nicht geeignet, den Wassergehalt der Gläser in nennenswerter Weise zu reduzieren.

[0028] Grundsätzlich können zum Einleiten von Cl<sub>2</sub>-Gas in die Glasschmelze Rohre aus Kieselglas verwendet werden. Die Praxis hat jedoch gezeigt, daß die Kieselglasrohre von der Glasschmelze, insbesondere bei aggressiven Gläsern, rasch unter Bildung von Schlieren aufgelöst werden.

[0029] Versuche haben weiterhin gezeigt, daß auch Rohre aus Pt ungeeignet sind für das Einleiten von Cl<sub>2</sub>-Gas in die heiße Glasschmelze. In der heißen Glasschmelze wird das Pt von dem Cl<sub>2</sub>-Gas so stark angegriffen, daß es sich bereits nach wenigen Tagen vollständig in der Glasschmelze auflöst und die Glasschmelze durch das eingetragene Platin in unzulässiger Weise verunreinigt.

[0030] Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß das Austreiben von Wasser aus der Glasschmelze dann kontinuierlich betrieben werden kann, wenn es gelingt, Cl<sub>2</sub>-Gas in eine Wanne einzuleiten, da durch das Einleiten von Cl<sub>2</sub>-Gas die Zeit, die zum Austreiben von H<sub>2</sub>O aus der Glasschmelze benötigt wird, deutlich verkürzt werden kann.

[0031] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in die heiße Glasschmelze trockenes Cl<sub>2</sub>-Gas eingeleitet wird, wobei das Cl<sub>2</sub>-Gas durch ein oder mehrere Gaseinleitungsrohre eingeleitet wird, die aus einem inneren Rohr zum Einleiten von Gas und einem das innere Rohr umgebenden Kühlmantel besteht und mit Hilfe des Kühlmantels die Temperatur des inneren Rohres unterhalb einer kritischen Temperatur gehalten wird, oberhalb der das Material des inneren Rohres mit dem Chlorgas reagieren würde. Darüber hinaus muß das äußere Rohr bis zur Spitze des inne-

ren Rohres reichen.

[0032] Es wurde gefunden, daß der Pt-Angriff durch das  $\text{Cl}_2$ -Gas weitgehend unterbunden werden kann, wenn das Pt-Rohr eine bestimmte kritische Temperatur nicht übersteigt. Die Platinauflösung nimmt oberhalb  $250^\circ\text{C}$  stark zu. Die Platintemperatur sollte daher  $250^\circ\text{C}$  nicht überschreiten und vorzugsweise unter  $100^\circ\text{C}$  liegen.

[0033] Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß das Pt-Rohr, durch daß das  $\text{Cl}_2$ -Gas in die Glasschmelze eingeleitet wird, von einem Kühlmantel umgeben ist, mit dessen Hilfe die Temperatur des gasleitenden Pt-Rohres unter der kritischen Temperatur der Platinauflösung gehalten wird. Der Kühlmantel selbst kann beispielsweise ebenfalls aus Platin bestehen.

[0034] Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bestehen die gekühlten Kontaktflächen aus einem gegen  $\text{Cl}_2$ -Gas nicht beständigen Konstruktionswerkstoff, der mit einer gegen  $\text{Cl}_2$ -Gas bei den herrschenden Temperaturen chemisch beständigen Schicht überzogen ist. Die Schicht kann zum Beispiel aus einer dünnen Pt-Schicht oder einer Platin-Legierung bestehen, die auf den Konstruktionswerkstoff aufgetragen wird.

[0035] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, daß die gekühlten Kontaktflächen aus einem gegen  $\text{Cl}_2$ -Gas nicht beständigen Konstruktionswerkstoff besteht, der mit einem hochfluorhaltigen Kunststoff beschichtet ist. Durch die Kühlung ist gewährleistet, daß die Zersetzungstemperatur des Kunststoffs nicht überschritten wird. Der fluorhaltige Kunststoff wird von dem  $\text{Cl}_2$ -Gas nicht angegriffen. Durch die Kühlung sollten die mit fluorhaltigen Kunststoff überzogenen Konstruktionsmaterialien auf Temperaturen unterhalb von  $400^\circ\text{C}$ , vorzugsweise unterhalb  $300^\circ\text{C}$  gehalten werden.

[0036] Bei einer praktischen Ausführung kann das Gaseinleitungsrohr mit Kühlmantel von oben in die Glasschmelze eingeführt werden. In diesem Fall muß nicht nur die Oberfläche des inneren Rohres, die mit dem  $\text{Cl}_2$ -Gas in Berührung kommt, sondern auch die äußere Fläche des äußeren Rohres des Kühlmantels gegen den  $\text{Cl}_2$ -Angriff beständig sein, da auch die Außenseite des Kühlmantels mit dem aufsteigenden  $\text{Cl}_2$ -Gas in Berührung kommen kann. Das Kühlmedium, zum Beispiel Wasser, kühlt nicht nur das innere Pt-Rohr, durch das das  $\text{Cl}_2$ -Gas in die heiße Schmelze eingeleitet wird, sondern auch das äußere Rohr des Kühlmantels. In der heißen Glasschmelze bildet sich auf dem Außenmantel eine dünne Glasschicht, die die Außenseite vor den aufsteigenden  $\text{Cl}_2$ -Gasblasen zusätzlich schützt. Außerhalb der Schmelze ist die Außenseite jedoch dem aufsteigenden  $\text{Cl}_2$ -Gasangriff ausgesetzt.

[0037] Wird das Gaseinleitungsrohr von oben in die Schmelze eingeführt, dann können das innere Rohr und der Kühlmantel aus Platin beziehungsweise einer Platinlegierung oder einem Konstruktionswerkstoff bestehen, der auf der Innenseite des inneren Rohres und auf der Außenseite des Kühlmantels mit Platin beziehungsweise einer Platinlegierung oder einem fluorhaltigen Kunststoff beschichtet ist. Die Einleitung des  $\text{Cl}_2$ -Gases von oben in die Glasschmelze ist technologisch relativ einfach, sie hat allerdings den Nachteil, daß der Glasschmelze durch das gekühlte Doppelrohr viel Wärme entzogen wird.

[0038] Das Einleiten von Gasen durch den Boden des die Schmelze enthaltenden Gefäßes war bisher bei aggressiven Schmelzen wie zum Beispiel bei Lasergläsern aufgrund deren Korrosionswirkung, die alle bekannten Materialien zerstört, nicht möglich. Diese Problematik wird durch die starke Korrosionswirkung des  $\text{Cl}_2$ -Gases noch wesentlich verschärft. Die Korrosion und Zerstörung der Gaseinleitungsvorrichtung am Boden des Schmelzgefäßes hätte ein

Auslaufen der gesamten Schmelze und den Austritt von  $\text{Cl}_2$ -Gas zur Folge. Damit verbunden wäre eine erhebliche Gefährdung des Personals sowie eine langfristige Unterbrechung der Produktion.

[0039] Nach einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird das  $\text{Cl}_2$ -Gas von unten in die heiße Glasschmelze eingeleitet. Da das Glas durch den Kühlmantel einfriert, kann das Gaseinleitrohr auch in ein Loch im Boden eingeführt werden. Vorzugsweise ragt die Spitze nur wenige Zentimeter in die Glasschmelze hinein. Bei Bedarf kann sie aber auch weiter in den Bodenbereich hineinragen. Die erfindungsgemäße Vorrichtung bewirkt durch eine geeignete Kühlung, daß alle vom Glas unbedeckten Metallflächen, die in Kontakt mit den Gasen kommen können, sich nicht über eine kritische Temperatur erhitzen, bei der die verwendeten Metalle von den verwendeten Gasen aufgelöst werden. Der Kühlmantel umgibt das Rohr vorzugsweise bis zu der Mündung.

[0040] Dadurch, daß der das Rohr umgebende Kühlmantel stets gekühlt ist, ist die Oberfläche der Außenseite des Kühlmantels mit einer Glasschicht bedeckt. Der Angriff der Glasschmelze an der Außenseite des Kühlmantels ist daher so gering, daß die Korrosion vernachlässigbar ist. Bei einer Pt-Wanne kann das Gaseinlaßrohr mit Kühlmantel direkt eingeschweißt werden, wenn beide ebenfalls aus Platin bestehen.

[0041] Als Kühlmedium für den Kühlmantel können Gas oder ein Gasgemisch, Öl oder ein Ölgemisch, Silikonöl oder ein Silikonölgemisch, insbesondere Wasser oder eine wässrige Lösung verwendet werden. Dieses Kühlmedium ist wirtschaftlich und umweltfreundlich.

[0042] Das Material der Kontaktflächen der Vorrichtung besteht bei der Erfindung bevorzugt aus Platin oder einer Legierung von Platin. Die Kontaktflächen kommen mit dem Chlorgas unbedeckt in Kontakt. Mit diesem Material werden besonders gute Ergebnisse erzielt.

[0043] Das Chlor-Gas wird mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtung bevorzugt in den Einschmelzteil oder Läuterteil der Glasschmelzwanne eingeleitet.

[0044] Die Erfindung stellt eine Vorrichtung zur Verfügung, mit der das aggressive  $\text{Cl}_2$ -Gas über längere Zeit in heiße Glasschmelzen sicher eingeleitet werden kann, ohne daß es zu einer Beschädigung oder Auflösung der Vorrichtung durch das aggressive Gas kommt.

[0045] Durch das Einleiten von  $\text{Cl}_2$ -Gas kann der Wassergehalt der Glasschmelze so weit herabgesetzt werden, daß eine Blasenbildung am Platin vollständig unterbunden wird. Die Abnahme des Wassergehaltes der Glasschmelze ist abhängig von der Dauer der  $\text{Cl}_2$ -Gaseinleitung. Durch den Einsatz von Hochtemperatur-Redox-Läutermittel kann die Dauer der Gaseinleitung verkürzt werden.

[0046] Die Erfindung ist anhand der Zeichnung sowie anhand von 23 Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

[0047] Ein Alumosilikatglas der Zusammensetzung (in Gew.-%):

$\text{Li}_2\text{O}$ : 3,75;  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,50;  $\text{MgO}$ : 0,50;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 22,00;  $\text{SiO}_2$ : 65,00;  $\text{TiO}_2$ : 2,50;  $\text{V}_2\text{O}_5$ : 0,30;  $\text{ZnO}$ : 1,75;  $\text{ZrO}_2$ : 1,70;  $\text{BaO}$ : 2,00 und  $\text{SnO}_2$ : 0,09 als Hochtemperatur-Redox-Läutermittel wurde in einem Zirkonsilikat-Becken eingeschmolzen, in einem Skultiegel mit Hilfe einer Hochfrequenzbeheizung auf Temperaturen zwischen  $1600^\circ\text{C}$  und  $2350^\circ\text{C}$  aufgeheizt und geläutert, danach in einem Platintiegel homogenisiert und in einem 1,5 m langen Platinablaufrohr konditioniert. In dem Platinrohr bildeten sich bei niedrigen Läutertemperaturen von  $1600^\circ\text{C}$  deutlich sichtbare Oberflächenblasen, deren



Zahl sich mit steigender Läutertemperatur stark verringerte, wie aus Fig. 1 ersichtlich.

[0048] Die Verminderung der Oberflächenblasen, die auf die Blasenbildung am Platin zurückzuführen sind, ist zum einen auf die Erhöhung der Sauerstoffabsorption und zum anderen auf die Erniedrigung der Wasserkonzentration in der Glasschmelze zurückzuführen.

#### Beispiel 2

[0049] Zur Verminderung der Wasserkonzentration in der Glasschmelze wird in die Glasschmelze  $\text{Cl}_2$ -Gas in die Schmelze eingeleitet. Die Fig. 2 gibt eine Vorrichtung zum Einleiten von  $\text{Cl}_2$ -Gas in die Glasschmelze wieder.

[0050] Fig. 2 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung (1), wobei das Reaktionsgas durch das Rohr (2) eingeleitet wird. Das Kühlmedium wird in den Kühlmantel (3) eingeleitet (4) und ausgeführt (5). Der Kühlmantel (3) umgibt das Rohr (2) bevorzugt bis zu dessen Mündung (2a).

[0051] Fig. 3 zeigt die erfindungsgemäße Vorrichtung (1), wobei das Gas in der Reinigungs- und Trocknungsstufe von unten in die Schmelze (6) eingeleitet wird. Für die Schmelze (6) wird Glas vom Einschmelzen zugeleitet (7) und zur Weiterverarbeitung abgeführt (8). Die Vorrichtung (1) wird dazu gasdicht in eine Aussparung (9) im Boden (10) der Reinigungs- und Trocknungsstufe eingepaßt und bei Bedarf eingeschweißt.

[0052] Fig. 4 zeigt die Reinigungs- und Trocknungsstufe wie in Fig. 3 mit dem Unterschied, daß bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung (1) das Gas von oben in die Schmelze (6) eingeleitet wird. Dazu taucht die Vorrichtung (1) von oben bis knapp oberhalb des Tiegelbodens (10) in die Schmelze (6) ein.

[0053] Die Ausführungsvariante gemäß Fig. 4 wird vorzugsweise dort angewandt, wo eine bestehende Anlage nachträglich um eine Gaseinleitungsvorrichtung ergänzt werden muß. Da die gekühlten Flächen, die Kontakt mit der Glasschmelze haben, deutlich größer sind als in Fig. 2, ist in diesem Fall auch der Wärmeentzug aus der Schmelze stärker. Dies muß durch eine entsprechend stärkere Beheizung der Schmelze kompensiert werden. In Fig. 4 ist auch die  $\text{Cl}_2$ -Gas-Zuführung (12) dargestellt.

[0054] In Fig. 5 ist eine Schmelzeinheit dargestellt, bei welcher das Einschmelzen des Glases mit Hilfe eines Hochfrequenz(18)-beheizten Skultiegels erfolgt (15), der zwischen der Gemengeeinlage und dem Glasauslauf eine Brücke aus wassergekühlten Metallrohren (19) enthält. Dem Einschmelzbecken folgt eine Trocknungseinheit (16), in der die Glasschmelze durch Einleiten von  $\text{Cl}_2$ -Gas getrocknet wird. Im folgenden Läuterbecken (17), das ebenfalls wie das Einschmelzbecken aus einem Hochfrequenz-beheizten Skultiegel besteht, wird die Schmelze, die ein Hochtemperatur-Redox-Läutermittel, wie zum Beispiel  $\text{SnO}_2$ , enthält, auf eine möglichst hohe Läutertemperatur von über  $1650^\circ\text{C}$  (zum Beispiel auf  $1850^\circ\text{C}$ ) aufgeheizt. Bei der hohen Läutertemperatur erhält die Glasschmelze ein hohes Sauerstoffabsorptions-Potential für Temperaturen unter  $1600^\circ\text{C}$ .

[0055] Eine so behandelte Glasschmelze bildet beim Homogenisieren oder Konditionieren in Platingeräten nur sehr wenige bis keine Blasen an Platinteilen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Blasenbildung beim Homogenisieren, Konditionieren oder Formgeben von Glasschmelzen mit Geräten aus Platinmetallen oder deren Legierungen an der Grenzschicht zwischen Platinmetall und Glasschmelze, dadurch gekenn-

zeichnet, daß die Sauerstoffabsorption durch Redox-Reaktionen soweit erhöht und der Wassergehalt in der Glasschmelze soweit erniedrigt wird, daß die Sauerstoffabsorption während der Homogenisierung, Konditionierung oder Formgebung höher ist, als die Sauerstoffmenge, die sich beim Aufspalten am Platinmetall aus dem in der Glasschmelze verbliebenen Wasser und durch Wasserstoffdiffusion in die Atmosphäre bilden kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Sauerstoffabsorption Redox-Läutermittel verwendet werden, deren Maximum der Sauerstoffabgabe bei oder oberhalb der Homogenisierungs-, Konditionierungs- oder Formgebungs-Temperatur liegt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Redox-Läutermittel Hochtemperatur-Redox-Läutermittel wie  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PrO}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TbO}_2$ , und/oder  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  zugegeben werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt in der Glasschmelze soweit herabgesetzt wird, daß eine Blasenbildung in der Grenzschicht zwischen Glasschmelze und Platinmetall bei der Homogenisierung, Konditionierung oder Formgebung vermieden wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Verminderung des Wassergehaltes der Glasschmelze wasserarmes Gemenge eingesetzt wird.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemenge vorgetrocknet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Halogenide zugegeben werden.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder während der Läuterung mit  $\text{O}_2$ -Gas oder Inertgas wie zum Beispiel  $\text{N}_2$  oder  $\text{Ar}$ -Gas bebubbelt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt in der Glasschmelze durch Einleiten von  $\text{Cl}_2$ -Gas erniedrigt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß durch Hochtemperaturschmelzen und/oder Hochtemperaturläutern der Wassergehalt der Glasschmelze erniedrigt und die Sauerstoffabsorption erhöht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Läutertemperatur deutlich über, vorzugsweise  $300$  bis  $500^\circ\text{C}$ , der Homogenisierungs-, Konditionierungs- oder Formgebungs-Temperatur, liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Einschmelzen und/oder Läutern oberhalb  $1650^\circ\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $1650$  und  $1900^\circ\text{C}$  erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Einschmelzen und/oder Läutern mit Hilfe von Hochfrequenzbeheizung in einem Skultiegel erfolgt.

14. Vorrichtung zum Homogenisieren, Konditionieren oder Formgeben von Gläsern

14.1 mit einem Gefäß zum Aufnehmen einer Glasschmelze;

14.2 mit einer oder mehreren Leitungen zum Einleiten von  $\text{Cl}_2$ -Gas in die Schmelze;

14.3 die einzelne Leitung umfaßt ein inneres Rohr zum Führen des Stromes von  $\text{Cl}_2$ -Gas sowie einen

das innere Rohr umgebenden Kühlmantel;

14.4 es sind Maßnahmen getroffen, um die Temperatur des inneren Rohres unterhalb einer kritischen Temperatur zu halten, bei der das Material des inneren Rohres mit dem  $\text{Cl}_2$ -Gas reagiert.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Kühlmantel das innere Rohr bis zu dessen Mündung umgibt.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmedium für den Kühlmantel Gas oder ein Gasgemisch, Öl oder ein Ölgemisch, Silikonöl oder ein Silikonölgemisch, Wasser oder eine wässrige Lösung ist.

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der mit dem einzuleitenden Gas in Kontakt stehenden Flächen der Vorrichtung aus Platin oder einer Legierung mit Platin besteht beziehungsweise aus einem Metall besteht, daß mit Platin oder einer Pt-Legierung beschichtet ist.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der mit dem einzuleitenden Gas in Kontakt stehenden Flächen der Vorrichtung durch den Kühlmantel auf eine Temperatur unter  $250^\circ\text{C}$ , vorzugsweise unter  $100^\circ\text{C}$  gehalten wird.

19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der mit dem einzuleitenden Gas in Kontakt stehenden Flächen der Vorrichtung mit einem fluorhaltigen Kunststoff beschichtet ist.

20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Material der mit dem einzuleitenden Gas in Kontakt stehenden Flächen der Vorrichtung durch den Kühlmantel auf eine Temperatur unter  $400^\circ\text{C}$ , vorzugsweise unter  $300^\circ\text{C}$  gehalten wird.

21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der das innere Rohr umgebende Kühlmantel aus einem Nicht-Edelmetall wie zum Beispiel Stahl besteht.

22. Vorrichtung nach den Ansprüchen 14 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwässerung der Glasschmelze durch  $\text{Cl}_2$ -Gas vor oder während der Läuterung, vorzugsweise vor der Läuterung erfolgt.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

45

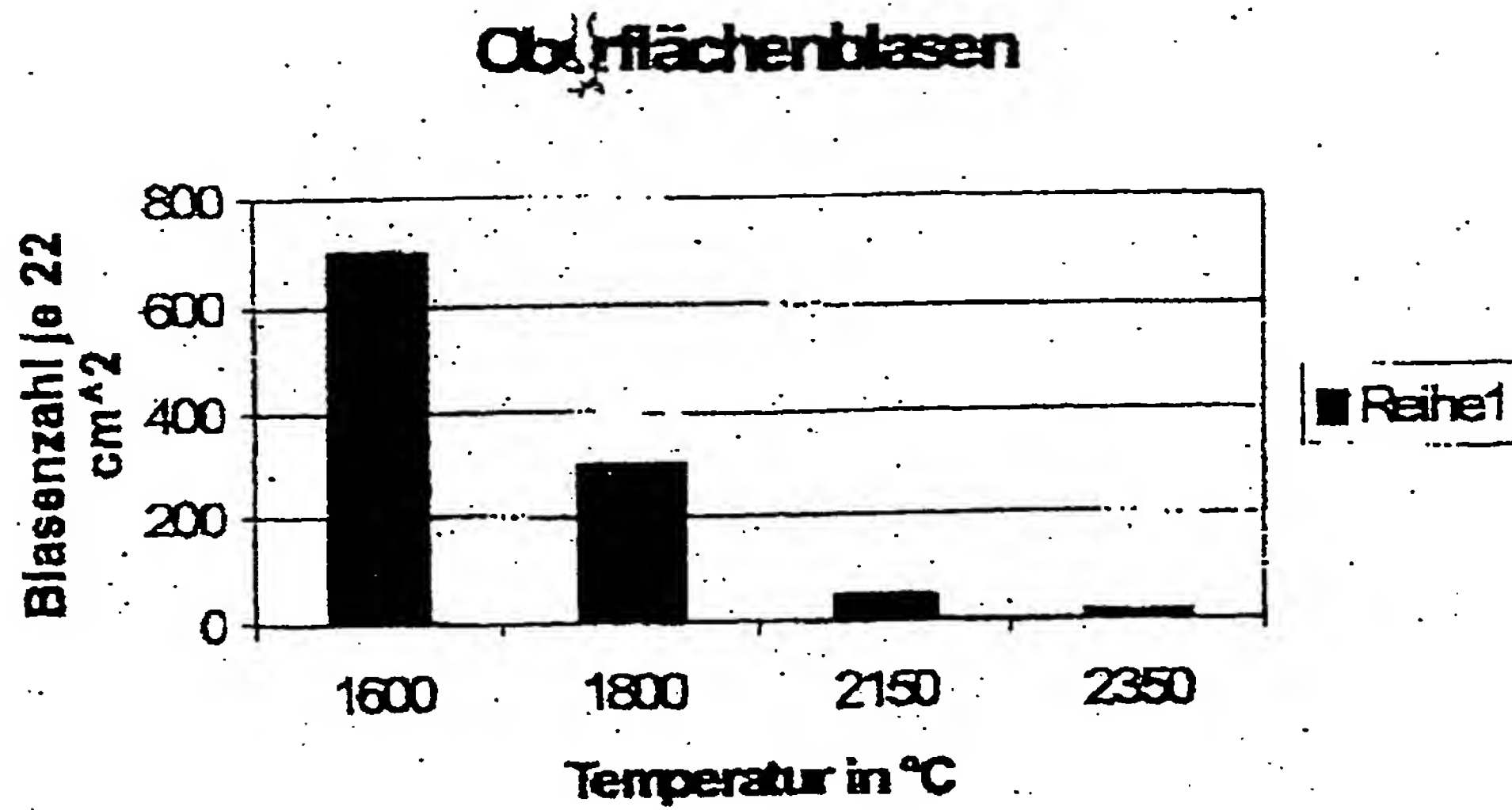
50

55

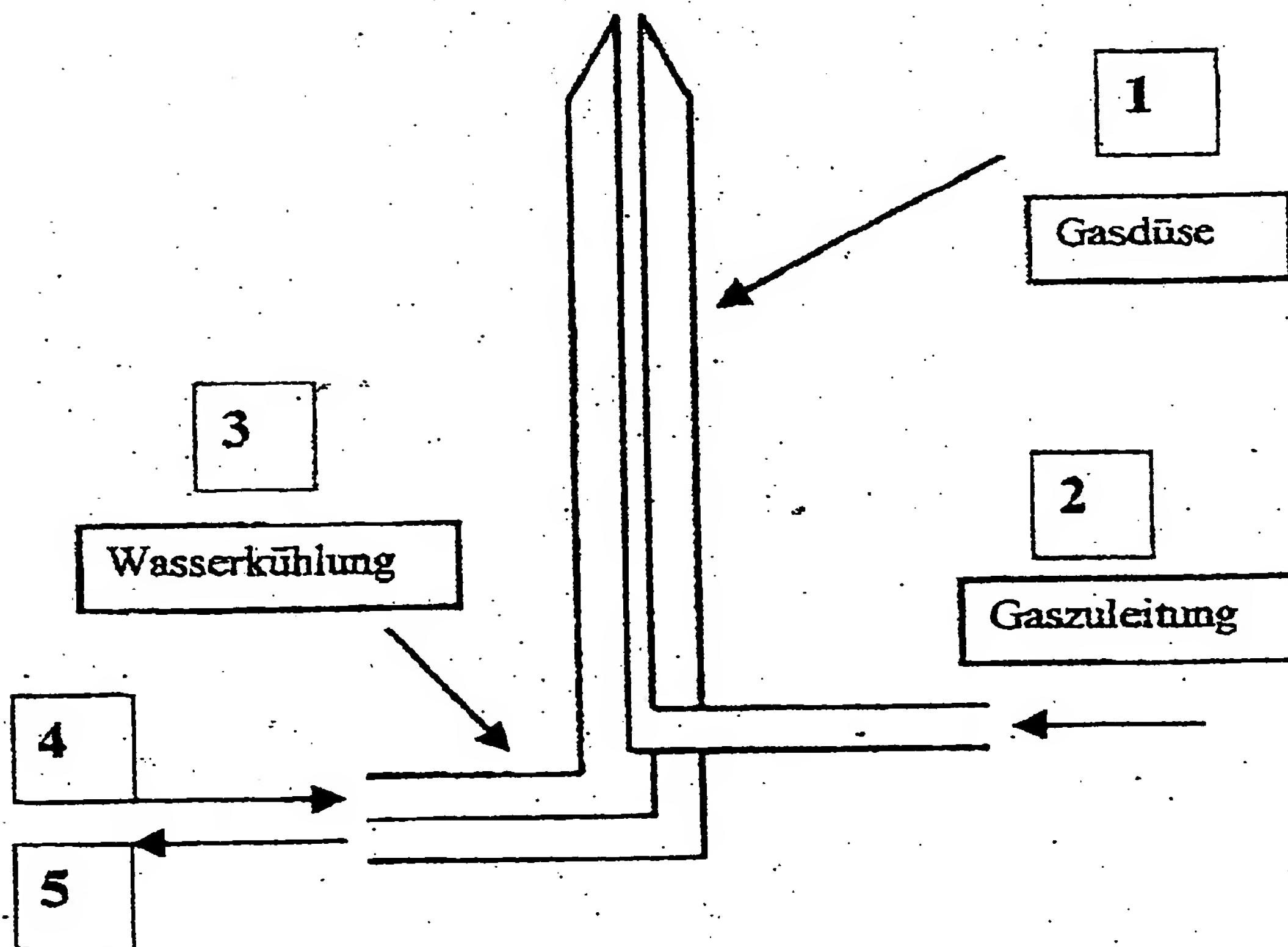
60

65

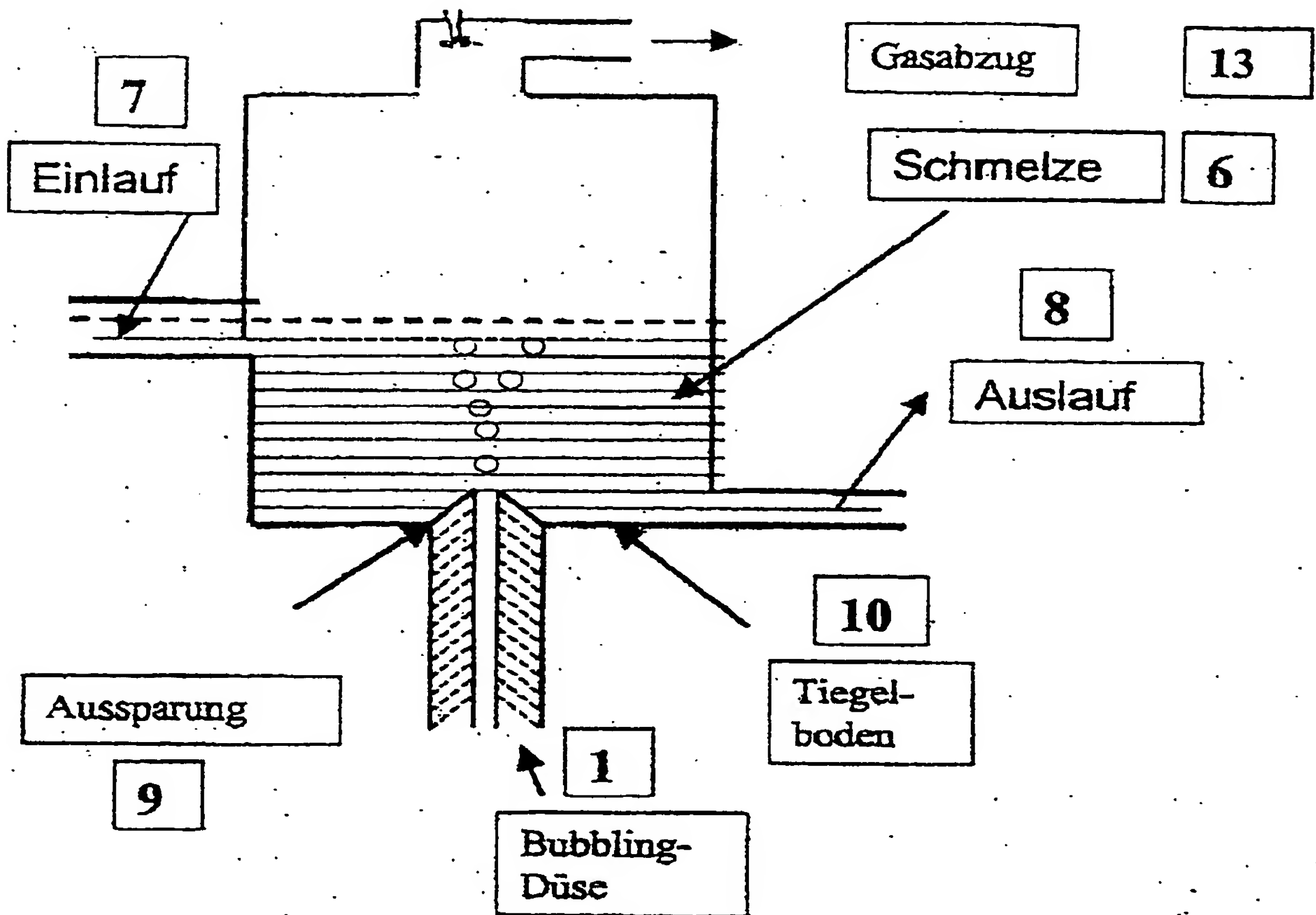




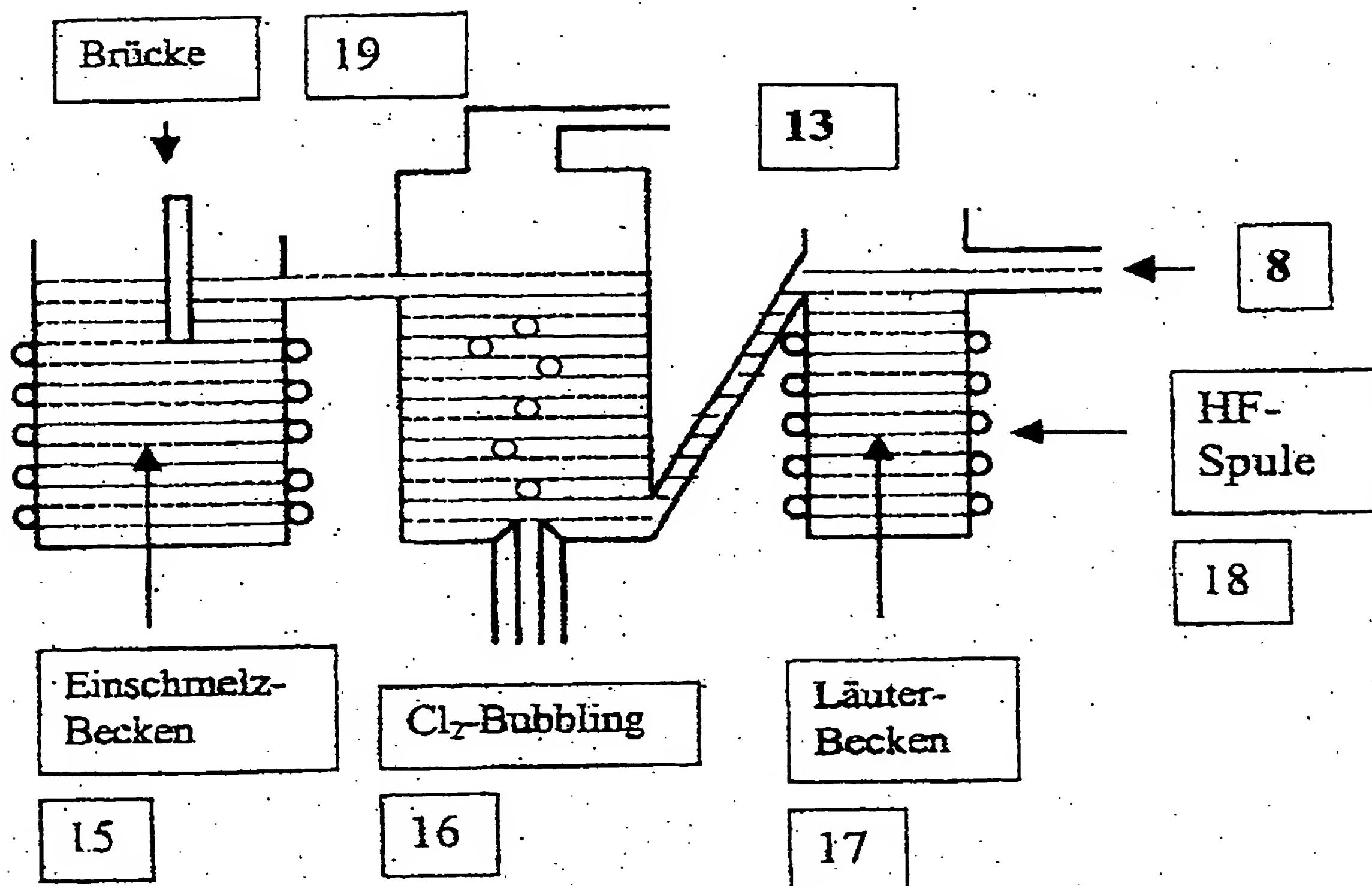
Figur 1



Figur 2

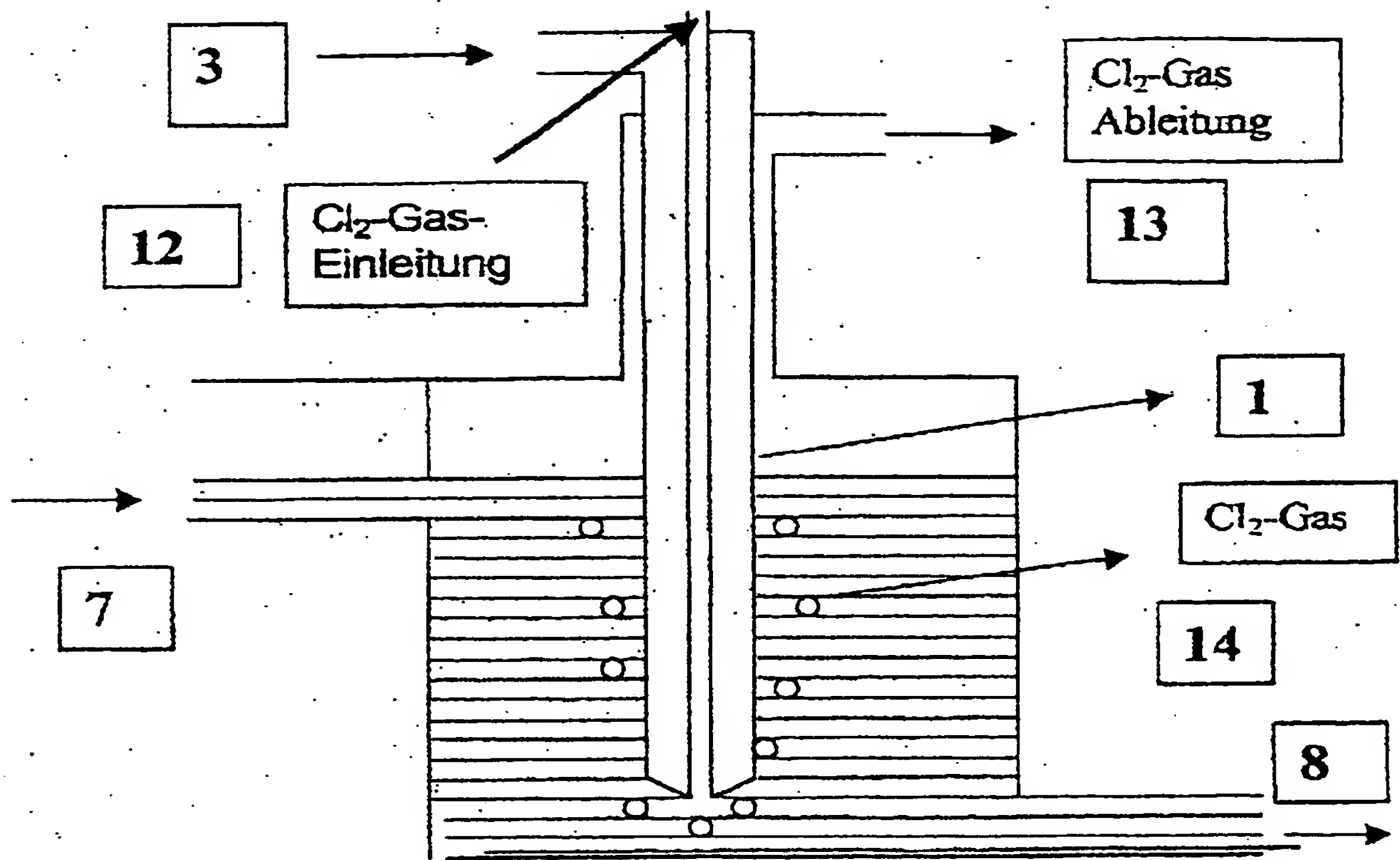


Figur 3



Figur 4





Figur 5